

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249682

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
7/028				
7/26		7124-2H		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数10(全 28 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-173830

(22)出願日 平成4年(1992)6月8日

(31)優先権主張番号 特願平3-173197

(32)優先日 平3(1991)6月18日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平3-274829

(32)優先日 平3(1991)9月26日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000252300

和光純薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

(72)発明者 浦野 文良

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72)発明者 藤江 啓利

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72)発明者 大野 桂二

埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

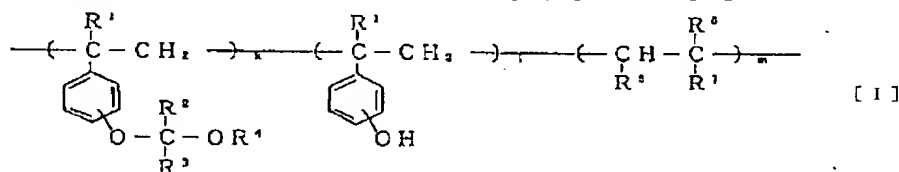
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規なレジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

(修正有)

\* \* 【構成】一般式 [ I ]



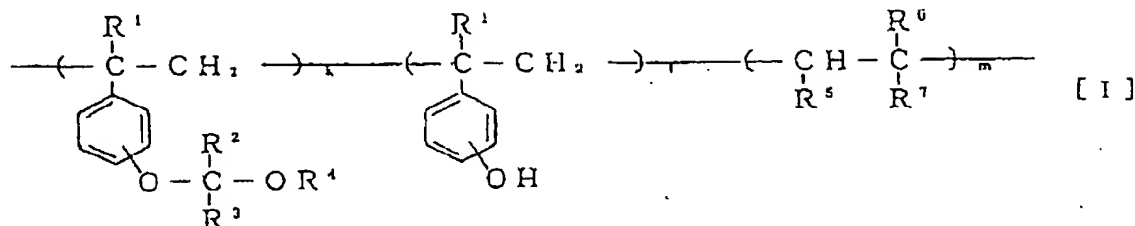
(例えばp-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、)で示される重合体と、露光により酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料。

【効果】本発明のレジスト材料を300 nm以下の光源、例えば遠紫外光 (Deep UV)、例えばKr Fエキシマレー

ザ光 (248.4 nm) 等の露光用レジスト材料として用いた場合には、極めて高い解像性能を有し、且つ露光から加熱処理 (ポストベーク)迄の時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能な、実用的なクォーターミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

## 【特許請求の範囲】

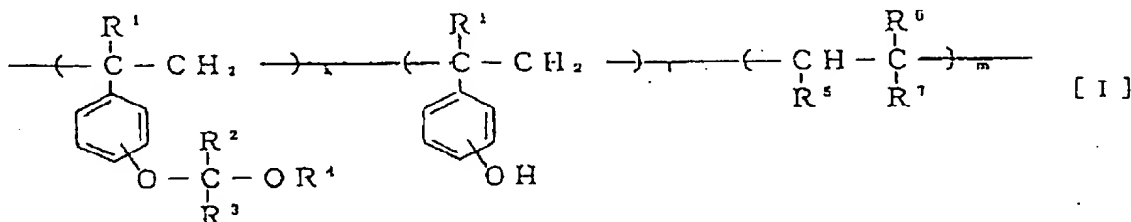
## 【請求項1】一般式 [I]



〔式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し（但し、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子の場合は除く。）、又、 $R^2$ と $R^3$ で炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、 $R^4$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、又はアラルキル基を表し、 $R^5$ は水素原子又はシアノ基を表し、 $R^6$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^7$ は水素原子、シアノ基又は $-COOY$ （但し、 $Y$ は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表す）※20

※す。）を表し、又、 $R^5$ と $R^7$ は互いに結合して $-CO-O-CO-$ となっても良く、 $k$ と $l$ は夫々独立して自然数を表し（但し、 $0.1 \leq k/(k+l) \leq 0.9$ である。）、 $m$ は0又は自然数を表す（但し、 $m$ が自然数の場合、 $0.05 \leq m/(k+l+m) \leq 0.50$ である。）。〕  
で示される重合体と、露光により酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤を含んで成る事の特徴とするレジスト材料。

【請求項2】一般式 [I] で示される重合体が下記一般式 [II]



〔式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し（但し、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子の場合は除く。）、又、 $R^2$ と $R^3$ で炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、 $R^4$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、又はアラルキル基を表し、 $k$ と $l$ は夫々独立して自然数を表す（但し、 $0.1 \leq k/(k+l) \leq 0.9$ である。）。〕で示される重合体である、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項3】一般式 [II] に於て、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が水素原子又は炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^3$ が炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、 $R^4$ が炭素数1～10の直鎖状又は分枝状のアルキル基である、請求項2に記載のレジスト材料。

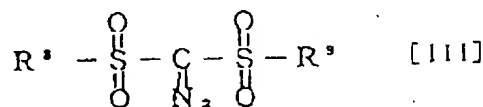
【請求項4】一般式 [II] に於て、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^2$ が水素原子又はメチル基であり、 $R^3$ がメチル基又はエチル基であり、 $R^4$ が炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基である、請求項2に記載のレジスト材料。

【請求項5】重合体の重量平均分子量が3000～20000で

ある、請求項1～4の何れかに記載のレジスト材料。

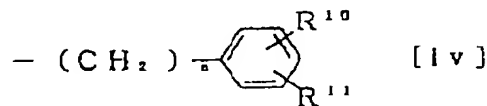
【請求項6】露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式 [III]

## 【化3】



〔式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基又は一般式 [IV]

## 【化4】

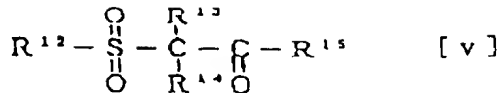


〔式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は夫々独立して水素原子、炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、又は炭素数1～5のハロアルキル基（直鎖状、分枝状いずれにても可。）を表し、 $n$ は0又は自然数を表す。〕を表す。〕  
で示される化合物である、請求項1～5の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項7】露光により酸を発生する感光性化合物が下

記一般 [V]

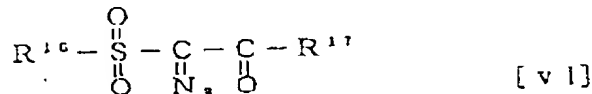
【化5】



〔式中、 $R^{12}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基又はトリル基を表し、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は夫々独立して水素原子又は炭素数1～5の直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、 $R^{15}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表す。〕で示される化合物である、請求項1～5の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項8】露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式 [VI]

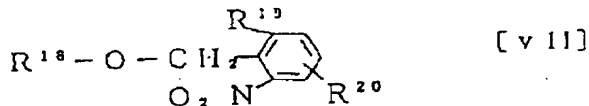
【化6】



〔式中、 $R^{16}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、トリフルオロメチル基、フェニル基又はトリル基を表し、 $R^{17}$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基又はアルコキシ基を表す。〕で示される化合物である、請求項1～5の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項9】露光により酸を発生する感光性化合物が下記一般式 [VII]

【化7】



〔式中、 $R^{18}$ はトリクロルアセチル基、p-トルエンスルホニル基、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表し、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。〕で示される化合物である、請求項1～5の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項10】(i) 請求項1に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii) 加熱処理の後、マスクを介して300 nm以下の光で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と、から成るパターン形成方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は半導体素子等の製造に於いて用いられるレジスト材料に関する。詳しくは露光エ

ネルギー源として300 nm以下の遠紫外光、例えば248.4 nmのKrFエキシマレーザ光等を用いてポジ型のパターンを形成する際のレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置の光源は益々、短波長化し、今ではKrFエキシマレーザ光(248.4nm)が検討されるまでになっている。しかしながらこの波長に適したレジスト材料は未だ適当なものが見出されていない。

【0003】例えば、KrFエキシマレーザ光や遠紫外光を光源とするレジスト材料として248.4nm付近の光に対する透過性が高い樹脂と分子内にジアゾゲクト基を有する感光性化合物より成る溶解阻害型のレジスト材料が開発されている(例えば、特開平1-80944号公報；特開平1-154048号公報；特開平1-155338号公報；特開平1-155339号公報；特開平1-188852号公報；Y.Taniら、SPIE's 1989 Sympo., 1086-03等)。しかし、これ等の溶解阻害型レジスト材料は共通して感度が低く、高感度レジスト材料が要求される遠紫外光、KrFエキシマレーザ光用途には使用出来ない。又、近年、露光エネルギー量を低減させる方法(高感度化)として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案され[H. Itoら、Polym. Eng. Sci., 23巻, 1012頁(1983年)]、これに関して種々の報告がなされている(例えば、H. Itoら、米国特許 第4491628号(1985)；J.V.Crivello、米国特許第4603101号(1986)；W.R.Brunsvoltら、SPIE's 1989 Sympo., 1086-40；T.Neenanら、SPIE's 1989 Sympo., 1086-01；特開昭62-115440号公報等)。しかしながら、これ等既存の化学増幅型レジスト材料は、使用される樹脂が、例えば、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)、ポリ(4-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(4-tert-ブトキシ-α-メチルスチレン)等のフェノールエーテル系樹脂の場合にはいずれも耐熱性に乏しく、又、基板との密着性が不良の為現像時に膜はがれし易く、良好なパターン形状が得られないという欠点を有しており、又、カルボン酸エステル系の樹脂、例えば、ポリ(tert-ブチル-4-ビニルベンゾエイト)等の場合には芳香環に起因して248.4 nm付近の光透過性が不十分であったり、ポリ(tert-ブチルメタクリレート)等の場合には樹脂の耐熱性及びドライエッチ耐性が乏しい等の問題点を夫々有している。

【0004】この他、シリル含有ポリマーを用いたレジスト材料も開示されている(例えば、特公平3-44290号公報等)が、例えばp-トリメチルシリルオキシスチレン重合体やp-tert-ブチルジメチルシリルオキシスチレン重合体を使用した場合、感度が低い、ケイ素含有の為アッシングで完全には除去できない等の問題があり実用化は困難である。

【0005】更に、最近になって上記の欠点を改良したレジスト材料としてp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体を用いたレジスト材料（特開平2-209977号公報）、p-テトラヒドロピラニルオキシスチレンとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体を用いたレジスト材料（特開平2-19847号公報；特開平2-161436号公報；特開平2-25850号公報）、p-tert-ブトキシスチレンとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体を用いたレジスト材料（特開平2-62544号公報）等が報告されている。しかしながら、これ等p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン、p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン等の共重合体をレジスト材料の樹脂成分として用いた場合、高感度を保ち、且つtert-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、tert-ブチル基等の保護基を脱離させてアルカリ可溶性にする為には強い酸を存在させる必要がある。それ故、上記共重合体を樹脂成分としたレジスト材料に於ては、感光剤（感光性化合物）として、露光により極めて強い酸を発生するトリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩、トリス（トリクロロメチル）-S-トリアジン／トリエタノールアミン等が使用されているが、このように強い酸の存在下でパターン形成を行った場合、露光から加熱処理までの時間経過に伴って、パターン寸法が著しく変化したり、全くパターン形成出来なくなったりするので、極めて短い時間ではパターン形成が可能であっても、露光から加熱処理までに時間を要する実際の操作に於いては良好なパターン形成は出来ない。

【0006】又、上記した感光剤類は総じて不安定な為、これらを含んで成るレジスト材料の貯蔵安定性も不良であり、何れにしても、そのままでは実使用は不可能という問題を抱えている。

\* 【0007】尚、上記各重合体又は共重合体に於て、水酸基の保護基として使用されている、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基等は共通して強い酸の存在下でも完全には脱離されない為、これ等の保護基で水酸基を保護されたモノマー成分を有する重合体又は共重合体を樹脂成分として用いた既存のレジスト材料は何れも露光部と未露光部間のアルカリ現像液に対する溶解速度差が小さく、その結果、解像性能が不十分である等の問題を共通して抱えている。

【0008】

【発明が解決しようとする問題点】このように化学増幅型レジスト材料は従来のレジスト材料と比べて高感度化されたにもかかわらず、樹脂の耐熱性が乏しい、基板との密着性が不良である、248.4 nm付近の光透過性が不十分である、解像性能が不十分である、或いは経時的にパターン寸法が変化する等の問題点を有し、実用化は難しい。従って、これ等の問題点を全て改善した実用的な高感度レジスト材料が渴望されている現状にある。

【0009】

【発明の目的】本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等に対し高い透過性を有し、これ等光源による露光や電子線、X線照射に対して高い感度を有し、耐熱性及び基板との密着性が極めて優れ、高解像性能を有し、且つパターン寸法が経時変化せずに精度の高いパターンが得られる実用的なポジ型レジスト材料を提供する事を目的とする。

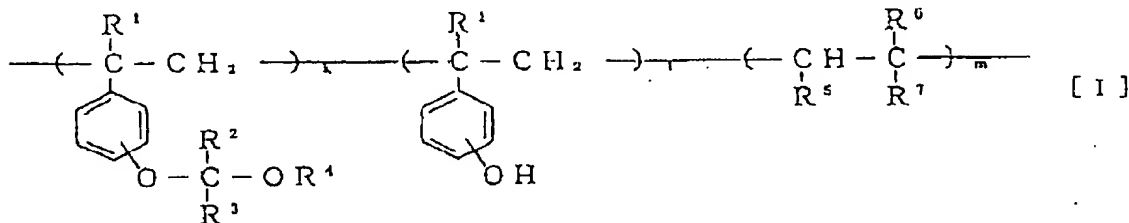
【0010】

【発明の構成】上記目的を達成する為、本発明は下記の構成から成る。

『（1）下記一般式〔I〕

【0011】

【化8】



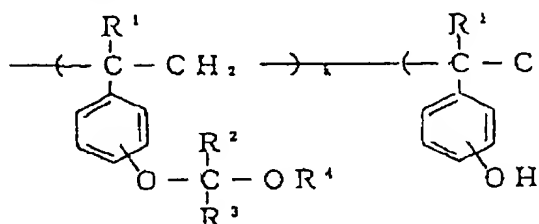
【0012】〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し（但し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が共に水素原子の場合は除く。）又、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>で炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、R<sup>4</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、又はアラルキル基を表し、R<sup>5</sup>は水素原子又はシアノ基を表し、R<sup>6</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>7</sup>は水素原子、シアノ基又は-COOY（但

し、Yは炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表す。）を表し、又、R<sup>5</sup>とR<sup>7</sup>は互いに結合して-CO-O-CO-となっても良く、kとlは夫々独立して自然数を表し（但し、0.1 ≤ k / (k + l) ≤ 0.9である。）mは0又は自然数を表す（但し、mが自然数の場合、0.05 ≤ m / (k + l + m) ≤ 0.50である。）〕で示される重合体と、露光により酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料。

（2）（i）（1）に記載のレジスト材料を基板上に塗

布する工程と、(ii)加熱処理の後、マスクを介して300 nm以下の光で露光する工程と、(iii)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と、から成るパターン形成方法。』

\*

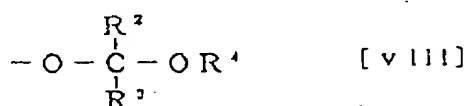


【0015】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $k$ 、 $l$ 及び $m$ は前記の通り。)で示される重合体を樹脂成分とする化学増幅型レジスト材料が該目的を達成し得る事を見出し、本発明を完成するに至った。一般式【I】に於いて、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ で示される炭素数1~6のアルキル基、 $\text{R}^4$ で示される炭素数1~6のハロアルキル基のアルキル基、 $\text{R}^5$ で示される $\text{COOR}^6$ の $\text{R}^6$ で示される炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基が挙げられる(直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可)。  $\text{R}^4$ で示される炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる(直鎖状、分枝状又は環状の何れにても可)。  $\text{R}^4$ で示される炭素数1~6のハロアルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素が挙げられる。又、 $\text{R}^4$ で示されるアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。

【0016】本発明に係る一般式【I】で示される重合体は、酸で脱離し得る一般式【VIII】

【0017】

【化10】



【0018】(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は前記と同じ。)で示される官能基、即ちアルコキシアルキル基、ハロアルコキシアルキル基又はアラルキルオキシアルキル基を有するモノマー単位、即ち、一般式【IX】

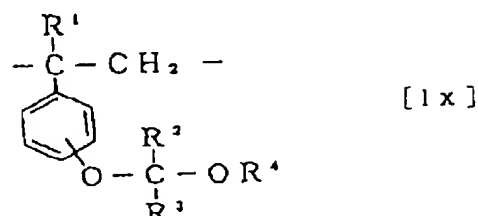
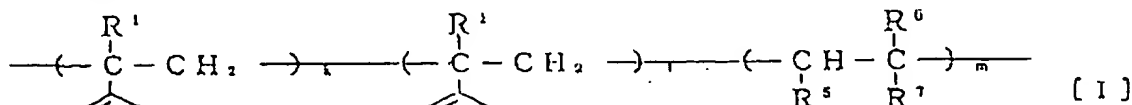
【0019】

【化11】

\*【0013】即ち、本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、一般式【I】

【0014】

【化9】



【0020】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位を含んでなる点に最大の特徴を有する。特に一般式【VIII】で示される官能基は既存のtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基や類似したテトラヒドロピラニル基等の官能基に比較して酸により極めて脱離し易い為、解像性能の向上に及びパターン寸法維持の点で大幅に有利である。

【0021】一般式【IX】で示されるモノマー単位は、具体的には一般式【VIII】で示される官能基を有するp-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体、p-又はm-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン誘導体等のモノマーに起因するものであるが、それ等のモノマーの具体例としては、例えばp-又はm-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-n-ブトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-イソブトキシエトキシスチレン、p-又はm-1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-(1,1-ジメチルエトキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン、p-又はm-1-シクロペンチルオキシエトキシスチレン、p-又はm-1-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-又はm-1-メチル-1-n-プロポキシエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシプロポキシスチレン、p-又はm-1-メトキシプロポキシスチレン、p-又はm-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン及びこれ等p-又はm-ヒドロキシスチレン誘導体と同様の保護基を有するp-又はm-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン誘導体が挙げられる。

又、これ等のモノマー単位の中、特に一般式【IX】に

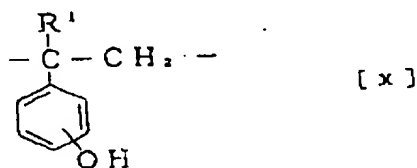
於いて $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ が何れもアルキル基である、p-又はm-

1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン、p-又はm-1-メチル-1-n-プロポキシエトキシスチレン等は酸の作用により保護基が極めて脱離し易く、本発明の目的の一つである解像性能の向上により好ましい。

【0022】本発明に係る重合体は上記一般式【IX】で示されるモノマー単位以外に、一般式【X】

【0023】

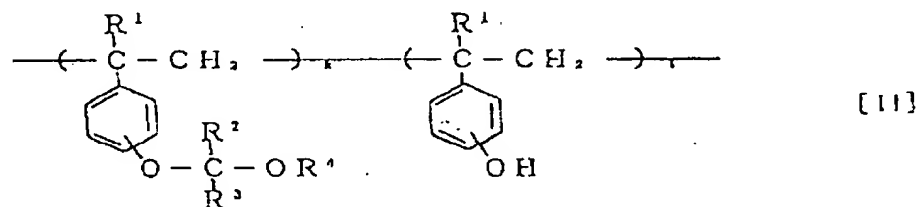
【化12】



【0024】(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ。)で示されるモノマー単位と、要すれば一般式【XI】

【0025】

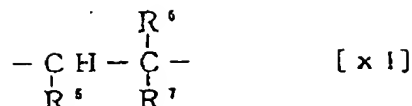
【化13】



【0030】[式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し(但し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>が共に水素原子の場合は除く。)、又、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とで炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、R<sup>4</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、又はアラルキル基を表し、kとlは夫々独立して自然数を表す(但し、0.1 ≤ k/(k+1) ≤ 0.9である。)]で示される重合体となる。

【0031】一般式【I】又は【II】で示される本発明に係る重合体に於いて、上記一般式【IX】で示されるモノマー単位と、一般式【X】で示されるモノマー単位との構成比は通常1:9乃至9:1であり、何れの場合も本発明のレジスト材料として使用可能であるが重合体の耐熱性及び基板との密着性を極めて良好にする2:8乃至7:3がより好ましい。

【0032】本発明に係る重合体の具体例としては例えばp-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-シクロペンチルオキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-イソブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、m-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、m-1-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-メトキシ-1-メチルエトキシ-α-メチルスチレン-p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン重合体、p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-エトキシエトキシスチレン-アクリロニトリル重合体、p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル重合体、p-1-n-ブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル重合体、p-1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸tert-ブチル重合体、p-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-シクロペンチルオキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸tert-ブチ



【0026】(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は前記と同じ。)で示されるモノマー単位とを含んで成る共重合体である。一般式【X】で示されるモノマー単位はフェノール性水酸基を有するモノマーに起因するものであるが、それ等のモノマーの具体例としてはp-又はm-ビニルフェノール、p-又はm-ヒドロキシ-α-メチルスチレンが挙げられる。

【0027】本発明に係る重合体の第三の成分である一般式【XI】で示されるモノマー単位としては例えばアクリロニトリル、フマロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸tert-ブチル、無水マレイン酸等のモノマー単位が挙げられる。

【0028】一般式【I】で示される本発明に係る重合体に於て、m=0の場合は即ち、第三の成分を含まない場合は必然的に下記一般式【II】

【0029】

【化14】

レン重合体、p-1-n-ブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-イソブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、m-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、m-1-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-メトキシ-1-メチルエトキシ-α-メチルスチレン-p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン重合体、p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-エトキシエトキシスチレン-アクリロニトリル重合体、p-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル重合体、p-1-n-ブトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸メチル重合体、p-1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸tert-ブチル重合体、p-1-メトキシシクロヘキシルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-エトキシ-1-メチルエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-シクロペンチルオキシエトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン重合体、p-1-(2-クロロエトキシ)エトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸tert-ブチ

11

ル重合体、*m*-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン—*m*-ヒドロキシスチレン—無水マレイン酸重合体等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。

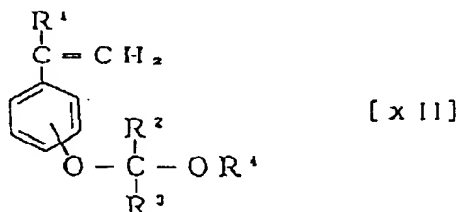
【0033】本発明に係る重合体は、例えば下記a)～d)に示す4種の方法により容易に得る事が出来る。

a) 方法-1

上記一般式【VIII】で示される官能基を有する下記一般式【XII】

【0034】

【化15】



【0035】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単独、又はこれと第3のモノマーとを、重合体製造法の常法に従い例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、ラジカル重合開始剤【例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)等のアゾ系重合開始剤や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化系重合開始剤等】の存在下、窒素又はアルゴン気流中、50～110℃で1～10時間重合反応させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行って、上記一般式【IX】で示されるモノマー単位から成るホモ重合体または上記一般式【IX】で示されるモノマー単位を含む共重合体を単離する。次いでこのホモ重合体または共重合体をテトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、適当な酸【例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸等のルイス酸、*p*-トルエンスルホン酸、マロン酸、シュウ酸等の有機酸が好ましい。】と30～100℃で1～10時間反応させて上記一般式【VIII】で示される官能基を任意の割合で脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0036】b) 方法-2

上記一般式【XII】で示されるモノマーと

*p*-又は*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-又は*m*-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと、要すれば第3のモノマーとを、方法-1と同様の操作法により共重合させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0037】c) 方法-3

市販の

*p*-tert-ブトキシスチレン単独、又はこれと第3のモノマーとを、方法-1と同様の操作法により重合反応させて得たポリ(*p*-tert-ブトキシスチレン)又は

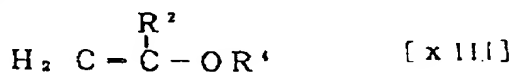
*p*-tert-ブトキシスチレン単位を含む共重合体をテトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、

12

適当な酸【例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸等のルイス酸、*p*-トルエンスルホン酸、マロン酸、シュウ酸等の有機酸が好ましい。】と30～110℃で1～20時間反応させて官能基であるtert-ブチル基を完全に脱離させて得たポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)又は一般式【X】で示されるモノマー単位を含む共重合体と任意の量の下記一般式【XIII】

【0038】

【化16】



【0039】(式中、 $R^2$ 及び $R^4$ は前記と同じ。)で示されるビニルエーテル化合物又はイソプロペニルエーテル化合物とを、テトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン、塩化メチレン、ジメトキシエタン等の有機溶剤中、適当な酸【例えば、硫酸、塩酸、*p*-トルエンスルホン酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩、*p*-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等】の存在下、10～100℃で1～20時間反応させ、上記一般式【VIII】で示される官能基を任意の割合で化学的に導入させ、次いで高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0040】d) 方法-4

市販のポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)と任意の量の上記一般式【XIII】で示されるビニルエーテル化合物又はイソプロペニルエーテル化合物とを用いて方法-3と同様な操作法で反応させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0041】本発明に係る重合体の製造法は上記方法-1～方法-4の何れにても良いが、248.4nm付近の光透過性が良好な重合体を得られる、方法-1及び方法-3が特に好ましい。方法-2又は方法-4では、重合時に

*p*-又は*m*-ヒドロキシスチレンを用いる事に起因して酸化等が生じ、その結果得られた重合体はこの波長領域での光透過性が不良となり解像性能に悪影響する為、方法-1及び方法-3と比べて有利な方法とは言えない。

【0042】本発明に係る重合体の平均分子量としてはレジスト材料として利用可能なものであれば特に限定することなく挙げられるが、好ましい範囲としては、ポリスチレンを標準とするGPC測定法により求めた重量平均分子量が通常1000～40000程度、より好ましくは3000～25000程度である。

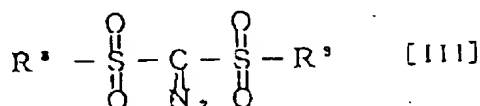
【0043】本発明で用いられる露光により酸を発生する感光性化合物(以下、『酸発生剤』と略記する。)としては、文字通り露光により酸を発生する感光性化合物でレジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、特に248.4nm付近の光透過性が良好でレジスト材料の高透明性を維持出来る酸発生剤、又は露光により248.4nm付近の光透過性が高められレジ

13

スト材料の高透明性を維持出来る酸発生剤が好ましい。  
本発明に於いて特に好ましい酸発生剤としては、例えば  
下記一般式 [III]、一般式 [V]、一般式 [VI] 又は  
一般式 [VII] で表される化合物が挙げられる。

【0044】

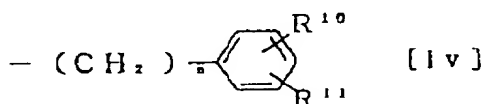
【化17】



【0045】 [式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は夫々独立して炭素数  
1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数  
1~10のハロアルキル基又は一般式 [IV]

【0046】

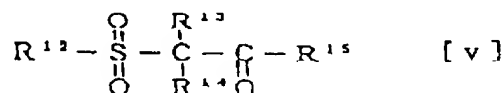
【化18】



【0047】 [式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は夫々独立して水素  
原子、炭素数1~5の直鎖状又は分枝状のアルキル基、  
又は炭素数1~5のハロアルキル基（直鎖状、分枝状何  
れにても可。）を表し、 $n$ は0又は自然数を表す。]

【0048】

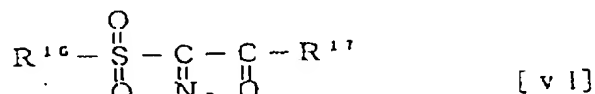
【化19】



【0049】 [式中、 $R^{12}$ は炭素数1~10の直鎖状、分  
枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、トリフルオ  
ロメチル基、フェニル基又はトリル基を表し、 $R^{13}$ 及び  
 $R^{14}$ は夫々独立して水素原子又は炭素数1~5の直鎖状  
又は分枝状のアルキル基を表し、 $R^{15}$ は炭素数1~10の  
直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、ハ  
ロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基、アル  
コキシ置換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基  
を表す。]

【0050】

【化20】

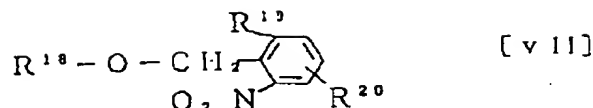


【0051】 [式中、 $R^{16}$ は炭素数1~10の直鎖状、分  
枝状又は環状のアルキル基、アラルキル基、トリフルオ  
ロメチル基、フェニル基又はトリル基を表し、 $R^{17}$ は炭  
素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、ア  
ラルキル基又はアルコキシ基を表す。]

【0052】

【化21】

14



【0053】 [式中、 $R^{18}$ はトリクロルアセチル基、 $p$ -  
トルエンスルホニル基、 $p$ -トリフルオロメチルベンゼン  
スルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメ  
タンスルホニル基を表し、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は夫々独立して  
水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。]

10 【0054】 本発明に於いて用いられる好ましい酸発生  
剤の具体例としては、例えばビス ( $p$ -トルエンスルホニ  
ル) ジアゾメタン、メチルスルホニル  $p$ -トルエンスル  
ホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-  
(1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス  
(1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス  
(1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シ  
クロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、1- $p$ -トルエン  
スルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタ  
ン、2-メチル-2- ( $p$ -トルエンスルホニル) プロピオフ  
ェノン、2-メタンスルホニル-2-メチル- (4-メチルチ  
オ) プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2- ( $p$ -トルエン  
スルホニル) ペンタン-3-オン、1-ジアゾ-1-メチルスル  
ホニル-4-フェニル-2-ブタノン、2- (シクロヘキシルカ  
ルボニル) -2- ( $p$ -トルエンスルホニル) プロパン、1-  
シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニ  
ルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニ  
ル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1- (1,1-ジメ  
チルエチルスルホニル) -3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-  
アセチル-1- (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタ  
ン、1-ジアゾ-1- ( $p$ -トルエンスルホニル) -3,3-ジメチ  
ル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3,3-  
ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1- ( $p$ -トルエンスルホ  
ニル) -3-メチル-2-ブタノン、2-ジアゾ-2- ( $p$ -トルエ  
ンスルホニル) 酢酸 シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-ベン  
ゼンスルホニル酢酸  $tert$ -ブチル、2-ジアゾ-2-メタ  
ンスルホニル酢酸 イソプロピル、2-ジアゾ-2-ベンゼン  
スルホニル酢酸 シクロヘキシル、2-ジアゾ-2- ( $p$ -トル  
エンスルホニル) 酢酸  $tert$ -ブチル、 $p$ -トルエンスルホ  
ン酸 2-ニトロベンジル、 $p$ -トルエンスルホン酸 2,6-  
ジニトロベンジル、 $p$ -トリフルオロメチルベンゼンスル  
ホン酸 2,4-ジニトロベンジル等が挙げられるがこれ等  
に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0055】 又、上記以外の酸発生剤として従来から種  
々のトリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨード  
ニウム塩等が知られているがこれ等を化学増幅型レジス  
ト材料の酸発生剤として使用した場合、露光により発生  
した酸 (ルイス酸) が強酸であり、且つ揮発性に富んで  
いる事に起因して、露光後にレジスト膜表層から揮発し  
たり、アミン等の雰囲気の影響を極めて受け易く、その  
結果、露光から現像迄の時間が経過するに従い、パター



ン形成で膜張り (T-shape) が発生したり、パターン形成寸法が大きく変化したり、又は全くパターン形成が出来ない等の問題があるので好ましくない。本発明に係る重合体の場合はこのような強酸を発生する酸発生剤を使用する必要がないことが大きな特徴の一つとなっている。

【0056】本発明で用いられる溶剤としては、重合体と酸発生剤の両者を溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常は230～300 nm付近に吸収を有しないものがより好ましく用いられる。具体的にはメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸 2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。又、本発明のレジスト材料は、通常上記の三成分 (重合体、酸発生剤、溶剤) を主たる構成成分とするが、必要に応じてフルオレノン誘導体、アントラセン誘導体又はピレン誘導体等の染料や界面活性剤又は分子内にジアゾジケトン基 ( $-CO-C(=N_2)-CO-$ ) 又はジアゾジケトン基 ( $-CO-C(=N_2)-$ ) を含有する光漂白剤等を添加しても良い。

【0057】本発明に係るレジスト材料を用いてパターン形成を行うには、例えば以下の如く行えば良い。本発明に係る化合物を含むレジスト材料をシリコンウェハー等の基板の上に厚みが0.5～2  $\mu m$ 程度となるように塗布 (3層の上層として用いる場合には0.1～0.5  $\mu m$ 程度) し、これをオープン中で70～130  $^{\circ}C$ 、10～30分間、若しくはホットプレート上で70～130 $^{\circ}C$ 、1～2分間ブレイクする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、300 nm以下の遠紫外光を露光量(exposure dose) 1～100  $mJ/cm^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で70～150  $^{\circ}C$ 、1～2分間ブレイクする。更に、0.1～5 %テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液等の現像液を用い、0.5～3分程度、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

【0058】本発明に係る重合体と酸発生剤との、ポジ型レジスト材料に於ける混合比としては、重合体1重量に対して酸発生剤は0.01～0.3重量、好ましくは0.01～

0.1重量付近が挙げられる。又、本発明のレジスト材料中の溶剤の量としては、本発明に係る重合体と酸発生剤とを溶解した結果得られるポジ型レジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることなく挙げられるが、通常、重合体1重量に対して1～20重量、好ましくは1.5～6重量付近が挙げられる。

【0059】又、上記した如き各種パターン形成法に於いて用いられる現像液としては、レジスト材料に使用する重合体のアルカリ現像液に対する溶解性に応じて、未露光部は殆ど溶解させず、露光部は溶解させるような適当な濃度のアルカリ溶液を選択すれば良く、通常0.01～20%の範囲から選択される。又、使用されるアルカリ溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む溶液が挙げられる。

【0060】本発明に係る重合体は、上記した如く一般式 [VIII] で示される官能基を有する一般式 [IX] で示されるモノマー単位を含んで成ることに起因して、従来の同種目的で使用される重合体に比して、酸の存在下、より容易に官能基を脱離してアルカリ可溶性になり易い性質を有しており、そのため露光から加熱処理 (ベーク) までの時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能である。又、本発明に係る重合体は、一般式 [X] で示されるヒドロキシスチレン単位を含んで成ることに起因して、耐熱性を有し、ドライエッチ耐性を有し、且つ基板との密着性にも優れている。尚、一般式 [I] 又は一般式 [II] に於いて $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子 (例えば、p-アルコキシメトキシスチレン) の場合には、当該レジスト材料がネガ型に作用するので本発明には適用不可である。

【0061】一般式 [III]、[V]、[VI] 又は [VII] で示される酸発生剤を含んで成る本発明のレジスト材料はKrFエキシマレーザ光はもとより、電子線やX線照射でも酸が発生し、化学増幅作用することが確認されている。従って、本発明のレジスト材料は化学増幅法を利用して低露光量の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光(248.4 nm)や電子線或いはX線照射法によりパターン形成可能なレジスト材料である。

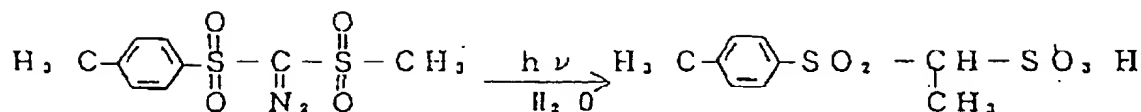
【0062】

【作 用】本発明の作用について具体例で説明すると、先ず、KrFエキシマレーザ光、遠紫外光等で露光された部位は例えば下記式1、式2、式3又は式4で示される光反応に従って酸が発生する。

【0063】

【式1】

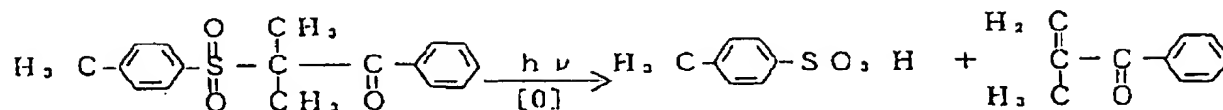
[式1]



【0064】

\* \* 【式2】

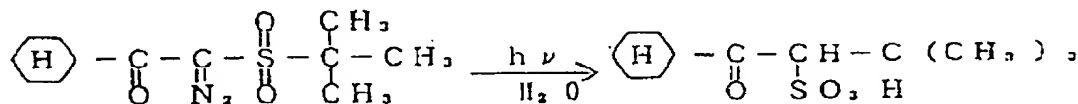
[式2]



【0065】

※ ※ 【式3】

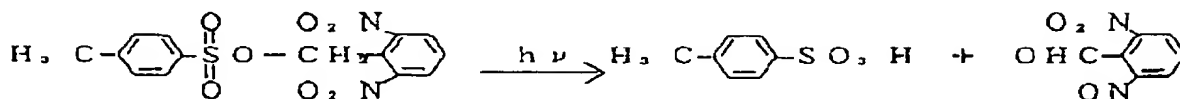
[式3]



【0066】

★ ★ 【式4】

[式4]



【0067】露光工程に続いて加熱処理すると下記式5

の反応式に従って本発明に係る重合体の特定の官能基

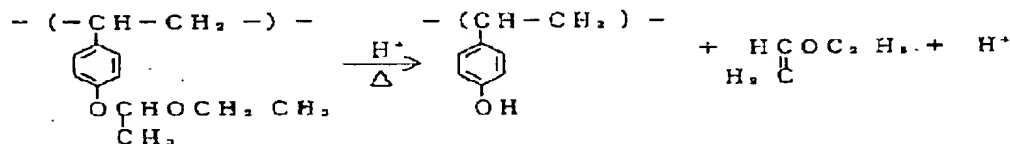
(式5では、1-エトキシエトキシ基として例示。)が酸 30  
により化学変化を受けて水酸基となり、アルカリ可溶性☆

☆となって、現像の際、現像液に溶出してくる。

【0068】

[式5]

[式5]



【0069】他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は起こらず、かえって基板との密着性強化の目的で用いた重合体の親水性基部位を酸発生剤がアルカリ現像液の浸潤から保護するような作用が発現する。このように本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも未露光部の重合体が基板に対して強い密着性を有している為、現像時に膜剥がれを引き起こさず、その結果、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。又、前記式5で示されるように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけで良く、露光エネルギー量の低減が可能となる。

【0070】以下に実施例、製造例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何等制約を受けるものではない。

【0071】製造例1. ポリ[p-(1-エトキシエトキシ)スチレン-p-ヒドロキシスチレン]の合成

[方法-1]

(1)p-ブロム (1-エトキシエトキシ) ベンゼンの合成  
p-ブロムフェノール50g (0.29モル)、エチルビニルエーテル41.7g (0.58モル)及びp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩1.5gを塩化メチレン300mlに溶解し、室温で6時間撹拌反応させた。次いで5%炭酸水素ナトリウム水溶液400mlを注入し、撹拌後、静置分液して有機層を分取、これを水洗(300ml×3)、無水硫酸マグネシ

ウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤留去し、残渣82 gを減圧蒸留してbp. 112 ~ 114 °C/6 mmHg留分のp-ブROM- (1-エトキシエトキシ) ベンゼン71.1 gを微黄色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.20 (3H, t,  $J=7\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )、1.49 (3H, d,  $J=5.1\text{Hz}$ ,  $-\text{OCHCH}_3$ )、3.47~3.83 (2H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )、5.31~5.37 (1H, q,  $J=5.5\text{Hz}$ ,  $-\text{OCHCH}_3$ )、6.95 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 芳香環 2-H, 6-H)、7.32 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 芳香環 3-H, 5-H)。  
IR (Neat)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2970, 2930, 2890, 1595, 1490。

【0072】(2)p- (1-エトキシエトキシ) スチレンの合成

窒素気流中、乾燥テトラヒドロフラン30mlに金属マグネシウム (削り状) 3.7 g (0.15原子) を懸濁させ、これに上記(1)で得たp-ブROM- (1-エトキシエトキシ) ベンゼン35 g (0.14モル) の乾燥テトラヒドロフラン (150ml) 溶液を撹拌還流下、滴下し、更に1時間撹拌還流させた。次いで反応液を10°Cに冷却した後、ジクロロ {1,2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン} ニッケル 0.8 g を添加し、窒素気流下で臭化ビニル15.3 g (0.14モル) の乾燥テトラヒドロフラン (50ml) 溶液を20~30°Cで滴下し、更に室温で1時間撹拌した。反応液に塩化アンモニウム水溶液200mlを注入後、塩化メチレン200mlを注入し、撹拌、静置した。有機層を分取し、水洗 (200ml×2)、無水硫酸マグネシウムで乾燥、乾燥剤を濾別後、溶剤留去して得られた残渣30 gをtert-ブチルカテコール (重合禁止剤) を添加して減圧蒸留し、bp. 93~96°C/1 mmHg留分のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン21.5 gを無色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.20 (3H, t,  $J=7\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )、1.50 (3H, d,  $J=5.1\text{Hz}$ ,  $-\text{OCHCH}_3$ )、3.49~3.85 (2H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ )、5.13 (1H, d,  $J=10.6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )、5.35~5.41 (1H, q,  $J=5.5\text{Hz}$ ,  $-\text{OCHCH}_3$ )、5.62 (1H, d,  $J=17.6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )、6.66 (1H, dd,  $J=10.6\text{Hz}$ 及び $17.6\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )、6.95 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 芳香環 3-H, 5-H)、7.33 (2H, d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (Neat)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2970, 2930, 2890, 1635 (C=C), 1605, 1505。

元素分析値 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ )

理論値 : C% 74.97 ; H% 8.39

実測値 C% 75.08 : H% 8.33

【0073】(3)p- (1-エトキシエトキシ) スチレンの重合

上記(2)で得られたp- (1-エトキシエトキシ) スチレン19.2 gに触媒量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80°Cで6時間重合反応させた。冷却後、反応液をメタノール1000ml中に

撹拌下注入し、静置、デカントして得た粘稠油状物を更にメタノール500mlで2回洗浄した後、減圧濃縮して残渣のポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン] 16.3 gを微黄色粘稠油状物として得た。本品はGPC測定 (ポリスチレン標準) した結果、重量平均分子量 (Mw) 約10000、数平均分子量 (Mn) 約5500であった。

【0074】(4)ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

上記(3)で得たポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン] 15.5 gを1,4-ジオキサン150mlに溶解し、シュウ酸1.6 gを加えて3時間撹拌還流させた。冷却後、反応液を水1000ml中に注入、撹拌晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 12.0 gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は $^1\text{H NMR}$ 測定 (5.2~5.4ppmのメチン水素と6.2~6.8ppmの芳香環水素の積分比より算出) により約1 : 1であった。重量平均分子量約8500、 $M_w/M_n \approx 1.8$  (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0075】製造例2. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

[方法-2] 製造例1の(2)で得たp- (1-エトキシエトキシ) スチレン9.6 g及びp-ヒドロキシスチレン6.0 gを用いて製造例1の(3)と同様にして重合反応を行った後、反応液を石油エーテル1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、洗浄、減圧乾燥してポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 12.8 gを白色粉末晶として得た。得られた共重合体p- (1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位は $^1\text{H NMR}$ 測定より約1 : 1であった。重量平均分子量約9000、 $M_w/M_n \approx 2.0$  (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0076】製造例3. ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

[方法-3]

(1)p-tert-ブトキシスチレンの重合

p-tert-ブトキシスチレン17.6 gに触媒量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80°Cで6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ (p-tert-ブトキシスチレン) 15.5 gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約10000 (GPC法 : ポリスチレン標準)。

【0077】(2)ポリ (p-ヒドロキシスチレン) の合成  
上記(1)で得たポリ (p-tert-ブトキシスチレン) 15.0 gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸10mlを加えて4時間撹拌還流させた。冷却後、反応液を水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ (p-ヒドロキシスチレン) 9.7 gを白色粉末晶として得

た。

【0078】(3)ポリ[p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]の合成

上記(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 4.0 g 及びエチルビニルエーテル 1.5 g を1,4-ジオキサンとピリジンの混合液35mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加し、室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水1000ml中に反応液を注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ[p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 5.0 g を白色粉末末晶として得た。得られた重合体のp-(1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定により約1:1であった。重量平均分子量約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0079】製造例4. ポリ[p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]の合成

[方法-4] ポリ(p-ヒドロキシスチレン) [丸善石油化学(株)、重量平均分子量約10000、数平均分子量約5000: 商品名 マルカリンカー-M] 8.0 g 及びエチルビニルエーテル3.0 g を1,4-ジオキサン70mlに溶解し、p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩0.5 g を添加して室温下、24時間攪拌反応させた。反応後、水中に反応液を注入し、攪拌晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ[p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 10.0 g を白色粉末末晶として得た。得られた重合体のp-(1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約11000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0080】製造例5. ポリ[p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]の合成

上記製造例3の(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 4.0 g 及びエチルビニルエーテル1.5 g をアセトンに溶解し、これに触媒量の硫酸・ピリジン塩を添加し、室温で12時間攪拌反応させた。次いで反応液を水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ[p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 3.9 g を白色粉末末晶として得た。得られた重合体のp-(1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約35:65であった。重量平均分子量約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0081】製造例6. ポリ[p-(1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]の合成

[方法-1]

(1)p-ブロム-(1-メトキシエトキシ) ベンゼンの合成  
p-ブロムフェノール17.3 g (0.1 モル) 及びメチルビニルエーテル14.0 g (0.2 モル) を用いて製造例1の(1)と同様に実施し、得られた粗油状物24 g 減圧蒸留してb.p. 89 ~90°C/2 mmHg留分のp-ブロム-(1-メトキシエト

キシ) ベンゼン20.8 g を微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.46 (3H, d, J=5.4Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 3.37 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.29 (1H, q, J=5.5Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 6.86 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 2-H, 6-H), 7.36 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。  
IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup>: 3000, 2940, 2850, 1590, 1580, 1490。

【0082】(2)p-(1-メトキシエトキシ) スチレンの合成

上記(1)で得たp-ブロム-(1-メトキシエトキシ) ベンゼン11.6 g を用いて、製造例1の(2)と同様に実施し、得られた粗油状物10.7 g をp-tert-ブチルカテコール存在下で減圧蒸留して、bp. 86~87°C/3 mmHg留分のp-(1-メトキシエトキシ) スチレン8.8 g を無色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.46 (3H, d, J=5.5Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 3.37 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 5.12 (1H, d, J=1.1Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 5.30 (1H, q, J=5.1Hz及び5.5Hz, OCHCH<sub>3</sub>), 5.60 (1H, d, J=17.6Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 6.64 (1H, dd, J=11Hz及びJ=17.6Hz, CH<sub>2</sub>=CH-), 6.95 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.32 (2H, d, J=8.8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup>: 2980, 2920, 2820, 1620 (C=C), 1600, 1500。

元素分析値 (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)

理論値: C% 74.13; H% 7.92

実測値: C% 74.41; H% 7.88

【0083】(3)p-(1-メトキシエトキシ) スチレンの重合

上記(2)で得たp-(1-メトキシエトキシ) スチレン8.0 g を用いて、製造例1の(3)と同様に実施し、ポリ[p-(1-メトキシエトキシ) スチレン] 7.2 g を微黄色粘稠油状物として得た。重量平均分子量約10000、数平均分子量約5000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0084】(4)ポリ[p-(1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]の合成  
上記(3)で得たポリ[p-(1-メトキシエトキシ) スチレン] 6.2 g を用いて、製造例1の(4)と同様に実施し、ポリ[p-(1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 3.0 g を白色粉末末晶として得た。得られた重合体のp-(1-メトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約45:55であった。重量平均分子量9000、Mw/Mn=1.8 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0085】製造例7. ポリ[p-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]の合成  
上記製造例3の(2)と同様にして得たポリ(p-ヒドロキシスチレン) 4.0 g 及び2-メトキシ-1-プロペン4.8 g

を1,4-ジオキサンとピリジンの混合液35mlに溶解し、これに触媒量のクロルスルホン酸を添加し、室温で20時間攪拌反応させた。反応後、反応液を製造例2の(3)と同様にして処理し、ポリ [p-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 4.1 gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0086】製造例8. ポリ [p-(1-n-ブトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] の合成

上記製造例3の(2)と同様にして得たポリ (p-ヒドロキシスチレン) 4.8 g及びn-ブチルビニルエーテル3.0 gを1,4-ジオキサンとピリジンの混合液50mlに溶解し、これに触媒量の硫酸を添加し、室温で16時間攪拌反応させた。反応後、反応液を製造例2の(3)と同様にして処理し、ポリ [p-(1-n-ブトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 4.2 gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-(1-n-ブトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より4:6であった。重量平均分子量約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0087】製造例9. ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル] の合成

(1)ポリ (p-tert-ブトキシスチレン-フマロニトリル) の合成

p-tert-ブトキシスチレン28.2 g (0.16モル) 及びフマロニトリル3.1 g (0.04モル) を触媒量の2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオン酸メチル) の存在下、トルエン溶剤中、窒素気流下90℃で2時間重合反応させた。反応後、反応液をメタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、洗浄、乾燥してポリ (p-tert-ブトキシスチレン-フマロニトリル) 21.3 gを白色粉末品として得た。

【0088】(2)ポリ (p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル) の合成

上記(1)で得たポリ (p-tert-ブトキシスチレン-フマロニトリル) 20.0 gを用いて、製造例3の(2)と同様に反応及び後処理を行い、ポリ (p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル) 10.6 gを白色粉末品として得た。重量平均分子量約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0089】(3)ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル] の合成  
上記(2)で得たポリ (p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル) 9.0 g及びエチルビニルエーテル3.0 gを用いて、製造例3の(3)と同様に反応及び後処理を行い、ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル] 8.8 gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-(1-エトキシエトキシ) スチ

レン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約4:6であった。重量平均分子量約 11000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0090】製造例10. ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] の合成

(1)ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] の合成

製造例1の(2)で得たp-(1-エトキシエトキシ) スチレン17.3 g (0.09モル) 及びメタクリル酸 tert-ブチル1.4 g (0.01モル) に触媒量の2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルプロピオン酸メチル) を添加してトルエン溶剤中、窒素気流下80℃で8時間重合反応させた。反応液を冷却後、石油エーテル中に攪拌下注入し、静置、デカントして得た粗粘稠油状物をメタノール500mlで2回洗浄した後、減圧濃縮して残渣のポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] 15.5 gを微黄色粘稠油状物として得た。重量平均分子量約 12000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0091】(2)ポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] の合成

上記(1)で得たポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] 12.0 gを1,4-ジオキサンに溶解し、p-トルエンスルホン酸 0.5 gを加えて80℃で30分間攪拌反応させた。冷却後、反応液を水1000ml中に注入、攪拌晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ [p-(1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸 tert-ブチル] 9.8 gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-(1-エトキシエトキシ) スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定した結果、約35:65であった。重量平均分子量約 11000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0092】参考例1. ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) の合成

ポリ (p-ヒドロキシスチレン) [丸善石油化学(株)、重量平均分子量約 10000、数平均分子量約5000: 商品名 マルカリンカーM] 9.0 gをジメトキシエタン100ml

に溶解し、次いで3,4-ジヒドロ-2H-ピラン12.6 g及び硫酸 0.5mlを加え30~40℃で15時間攪拌した。反応後、反応液を減圧濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) 11.0 gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約3:7であった。重量平均分子量約 10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0093】参考例2. ポリ (p-tert-ブトキシスチレ

ン-p-ヒドロキシスチレン)の合成

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)〔丸善石油化学(株)、重量平均分子量約10000、数平均分子量約5000:商品名マルカリンカーM〕4.0g及びジメトキシエタン70mlを耐圧容器に入れ、これにイソブチレン60g及び硫酸0.3gを-60℃以下で加えた後、45℃で1時間、次いで室温で22時間攪拌反応させた。反応後、反応液を濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)4.1gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0094】参考例3.ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)の合成(1)米国特許第4,491,628号(1985年)に記載の方法に従って得られたp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン22g(0.1モル)を用いて、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)触媒存在下、トルエン中窒素気流下、90℃で4時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)15.2gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約12000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0095】(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)7.0gを1,4-ジオキサンに溶解し、濃塩酸5mlを加えて1.5時間攪拌還流させた。冷却後、反応液を水1000ml中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)4.8gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は<sup>1</sup>H NMR測定より約1:1であった。重量平均分子量約9500(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0096】参考例4.2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパンの合成

(1)金属マグネシウム(削り状)23.9g(0.98原子)をエチルエーテルに懸濁させ、これに攪拌還流下ブロムシクロヘキサン160g(0.98モル)を滴下し、次いで1時間攪拌還流させた。冷却後、得られたグリニャール試薬をイソ酪酸クロライド95g(0.89モル)のエチルエーテル溶液に-5~0℃で滴下し、同温度で3時間攪拌反応させた後、室温で一晩放置した。反応液を水中に注入し、分離したエーテル層を分取し、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤を留去し、残渣を減圧蒸留してbp. 95~100℃/20mmHg留分の1-シ

クロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン50gを微黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.06 (6H, d, CH<sub>3</sub> × 2)、1.12~1.87 (10H, m, シクロヘキサン環CH<sub>2</sub> × 5)、2.51 (1H, m, シクロヘキサン環CH)、2.76 (1H, m, CH)。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup>: 1710 (C=O)。

【0097】(2)上記(1)で得た1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン47.6g(0.31モル)に塩化スルフルリル42g(0.31モル)を25~35℃で滴下した後、50℃で3.5時間攪拌反応させた。反応液を濃縮後、減圧蒸留してbp. 99~100℃/18mmHg留分の2-クロル-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.1gを黄色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.18~1.87 (16H, m, CH<sub>3</sub> × 2及びシクロヘキサン環CH<sub>2</sub> × 5)、3.13 (1H, m, シクロヘキサン環CH)。

【0098】(3)上記(2)で得た2-クロル-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.0g(0.16モル)のジメチルスルホキシド(DMSO)(320ml)溶液にp-トルエンスルフィン酸ナトリウム30.0g(0.17モル)を加え、60℃で20時間攪拌反応させた。反応液を冷水中に注入し、0~5℃で1時間攪拌した後、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶18gをn-ヘキサン-ベンゼン混液から再結晶して2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン13.5gを白色針状晶として得た。mp. 123~123.5℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.19~1.91 (16H, m, CH<sub>3</sub> × 2及びシクロヘキサン環CH<sub>2</sub> × 5)、2.45 (3H, s, Ph-CH<sub>3</sub>)、3.25 (1H, m, シクロヘキサン環CH)、7.33 (2H, d, J=8Hz, 芳香環3-H, 5-H)、7.65 (2H, d, J=8Hz, 芳香環2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 1705 (C=O), 1310。

【0099】参考例5.2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノンの合成

イソブチロフェノン29.6g(0.2モル)を用いて、参考例4の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をメタノールから再結晶して2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン21.2gを白色針状晶として得た。mp. 64~64.5℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.70 (6H, s, CH<sub>3</sub> × 2)、2.45 (3H, s, Ph-CH<sub>3</sub>)、7.32 (2H, d, J=7Hz, p-メチルベンゼン環3-H, 5-H)、7.44 (2H, t, J=7Hz, 芳香環3-H, 5-H)、7.54 (1H, t, J=7Hz, 芳香環4-H)、7.67 (2H, d, J=7Hz, p-メチルベンゼン環2-H, 6-H)、7.95 (2H, d, J=7Hz, 芳香環2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup>: 1680, 1303, 1290。

【0100】参考例6.2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オンの合成

ジイソプロピルケトン22.8g(0.2モル)を用いて、参

考例4の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をn-ヘキサン-ベンゼン混液から再結晶して2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン16.5gを白色鱗片状晶として得た。mp. 76~79℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.15 (6H, d,  $\text{C}_2\text{H}_5 \times 2$ )、1.55 (6H, s,  $\text{C}_4\text{H}_9 \times 2$ )、2.45 (3H, s, Ph- $\text{C}_6\text{H}_5$ )、3.54 (1H, m, J=7Hz,  $\text{C}_2\text{H}$ )、7.34 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.65 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1715 (C=O), 1305, 1290

【0101】参考例7. ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンの合成

(1)アジ化ナトリウム22.5g (0.35モル)を少量の水に溶解した後、90%含水エタノール130mlで希釈した。次いで10~25℃でp-トルエンスルホニルクロライド60g

(0.32モル)を溶解したエタノール(300ml)溶液を滴下し、室温下2.5時間反応させた。次いで反応液を減圧濃縮し、残渣油状物を数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、p-トルエンスルホニルアジド50.7gを無色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.43 (3H, s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )、7.24 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.67 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (Neat)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2120 ( $\text{N}_2$ )。

【0102】(2)シクロヘキサンチオール20.2g (0.17モル)に水酸化カリウム12.0g (0.21モル)のエタノール(50ml)溶液を室温下滴下し、30±5℃で30分撹拌反応させた。次いで塩化メチレン18.2g (2.14モル)を注入し、50±5℃で6時間撹拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液にエタノール55mlを注入、希釈し、タングステン酸ナトリウム400mgを添加した後、30%過酸化水素水50g (0.44モル)を45~50℃で滴下、更に同温度で4時間撹拌反応させた。反応後、水200mlを注入し室温下一夜放置し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶22gをエタノールから再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン15.5gを白色針状晶として得た。

mp. 137~139℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.13~2.24 (20H, m, シクロヘキサン環 $\text{C}_2\text{H}_2 \times 10$ )、3.52~3.66 (2H, m, シクロヘキサン環 $\text{C}_1\text{H}$ )、4.39 (2H, s,  $\text{C}_2\text{H}_2$ )。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 1320, 1305。

【0103】(3)水酸化ナトリウム1.7gを60%含水エタノール70mlに溶解し、これに上記(2)で得たビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン12.1g (0.04モル)を添加した。次いで上記(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド8.2g (0.04モル)のエタノール(10ml)溶液を5~10℃で滴下、次いで室温で7時間撹拌反応させた。室温で一夜放置後、析出晶を濾取し、エタノール洗浄、乾燥して得た粗結晶11gをアセトニトリルから再結晶して

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン8.0gを微黄色プリズム晶として得た。mp. 130~131℃。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.13~2.25 (20H, m, シクロヘキサン環 $\text{C}_2\text{H}_2 \times 10$ )、3.36~3.52 (2H, m, シクロヘキサン環 $\text{C}_1\text{H} \times 2$ )。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2130 ( $\text{CN}_2$ ), 1340, 1320。

【0104】参考例8. メチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタンの合成

(1)メチルチオメチル p-トリリスルホン6.0g (0.03モル)をメタノール40ml及び水40ml中に溶解し、タングステン酸ナトリウム60mgを添加した後、30%過酸化水素水6.8g (0.06モル)を45~50℃で滴下し、次いで撹拌還流下10時間反応させた。室温下一夜放置後、水400ml中に反応液を注入し、析出晶を濾取、水洗、乾燥し、得られた粗結晶7.2gをエタノールから再結晶してメチルスルホニルp-トルエンスルホニルメタン6.1gを白色針状晶として得た。mp. 163.5~165℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.48 (3H, s, Ph- $\text{C}_6\text{H}_5$ )、3.28 (3H, s,  $\text{C}_2\text{H}_5$ )、4.56 (2H, s,  $\text{C}_2\text{H}_2$ )、7.40 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.87 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

【0105】(2)上記(1)で得たメチルスルホニル p-トルエンスルホニルメタン5.0g (0.02モル)を用いて参考例7の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶3gをエタノールから再結晶してメチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタン2.2gを微黄色鱗片状晶として得た。mp. 107.5~109℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2.46 (3H, s, Ph- $\text{C}_6\text{H}_5$ )、3.42 (3H, s,  $\text{C}_2\text{H}_5$ )、7.38 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.87 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2120 ( $\text{CN}_2$ ), 1350, 1330。

【0106】参考例9. ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタンの合成

tert-ブチルメルカプタン18.0g (0.2モル)を用いて、参考例7の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶をエタノールから再結晶してビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン8.5gを微黄色針状晶として得た。mp. 121~121.5℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.52 (18H, s,  $\text{C}_2\text{H}_5 \times 6$ )。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  : 2120 ( $\text{CN}_2$ ), 1330, 1315。

【0107】参考例10. 1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノンの合成

(1)シクロヘキサンチオール23g (0.198モル)中に水酸化カリウム13.7g (0.207モル)のエタノール(80ml)溶液を15℃で滴下し、同温度で24時間撹拌した。次いで1-ブロム-3,3-ジメチル-2-ブタノン35.4g (0.198モル)を10~15℃で滴下した後、20℃で5時間撹拌反応させた。更にタングステン酸ナトリウム2.5gを添加した後、30%過酸化水素水220g (1.96モル)を45~50℃

で滴下し60~80℃で30時間反応させた。冷却後、塩化メチレン抽出(300ml×1)し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤を留去して粗1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン14gを微黄色油状物として得た。<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.10~2.19 (19H, m, C<sub>H</sub><sub>3</sub> × 3及びシクロヘキサン環C<sub>H</sub><sub>2</sub> × 5)、3.37~3.53 (1H, m, シクロヘキサン環C<sub>H</sub>)、4.12 (2H, s, C<sub>H</sub><sub>2</sub>)。IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup> : 1700 (C=O), 1310。

【0108】(2)上記(1)で得た粗1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン13g (53ミリモル)及びトリエチルアミン6.14g (61ミリモル)をエタノール40mlに溶解し、参考例7の(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド11.4g (58ミリモル)を0~5℃で滴下し、10~20℃で8時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を減圧濃縮し、残渣にエチルエーテル250mlを注入し、有機層を5%水酸化カリウム水溶液(100ml)で2回、次いで飽和食塩水(100ml)で1回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤留去して得た粗油状物15gをカラムクロマトグラフィ〔充填剤：ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名)、溶離液：n-ヘキサン/塩化メチレン=7/1→4/1→2/1〕により分離した後、n-ヘキサン-エチルエーテル混液から再結晶し1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン2.5gを微黄色針状晶として得た。mp. 80.5~82.0℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.05~2.16 (19H, m, C<sub>H</sub><sub>3</sub> × 3及びシクロヘキサン環C<sub>H</sub><sub>2</sub> × 5)、3.52~3.66 (1H, m, シクロヘキサン環C<sub>H</sub>)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> : 2105 (CN<sub>2</sub>), 1650 (C=O), 1320 (SO<sub>2</sub>)。

【0109】参考例11. 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノンの合成

(1)3-フェニルプロピオン酸50g (0.33モル)をメタノール220mlに溶解し、濃硫酸5gを注入後、攪拌還流下、1時間反応させた。反応液を濃縮後、残渣を冷水中に注入し、塩化メチレン75mlで3回抽出した。分液して得た有機層を水洗(125ml×3)し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶剤留去して得た粗油状物54gを減圧蒸留して、bp. 94~95℃/5 mmHg留分の3-フェニルプロピオン酸メチル51.5gを無色油状物として得た。

IR (Neat) ν cm<sup>-1</sup> : 1745 (CO<sub>2</sub>)。

【0110】(2)ジメチルスルホン42g (0.45モル)をDMSO 225mlに溶解し、60%水素化ナトリウム17.9g (0.45モル)を18~20℃で少量ずつ添加し、65~70℃で30分間攪拌反応させた後、テトラヒドロフラン 225mlを注入し、希釈した。次いで上記(1)で得た3-フェニルプロピオン酸メチル36.6g (0.22モル)のテトラヒドロフラン(110ml)溶液を33~41℃で滴下し、攪拌還流下に1時間反応させた。反応液を冷却後、希塩酸水溶液中に

注入し、クロロホルム抽出(100ml×5)し、得られた有機層を水(200ml×3)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(200ml)及び水(200ml)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、濃縮して得られた粗結晶60.8gを酢酸エチルから再結晶して1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン24.7gを白色針状晶として得た。mp. 97.6~98.4℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 2.91~3.09 (7H, m, C<sub>H</sub><sub>2</sub> × 2及びC<sub>H</sub><sub>3</sub>)、3.99 (2H, s, C<sub>H</sub><sub>2</sub>)、7.16~7.33 (5H, m, 芳香環)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> : 1730 (C=O), 1320, 1305。

【0111】(3)上記(2)で得た1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン12g (0.05モル)を塩化メチレン135mlに溶解し、トリエチルアミン11.5gを滴下した後、30分間攪拌反応させた。次いで参考例7の(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド11.5g (0.06モル)を0~5℃で滴下し、同温度で5時間攪拌反応させた。反応液を濃縮して得た粗固形物26.6gを四塩化炭素から再結晶して1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン 7.5gを微黄色針状晶として得た。mp. 52.5~54℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 2.88~3.07 (4H, m, C<sub>H</sub><sub>2</sub> × 2)、3.17 (3H, s, C<sub>H</sub><sub>3</sub>)、7.16~7.35 (5H, m, 芳香環)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> : 2120 (CN<sub>2</sub>), 1655 (C=O), 1335, 1315。

【0112】参考例12. 1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノンの合成

(1)1-ブロム-3,3-ジメチル-2-ブタノン33.3g (0.19モル)をDMSO 330mlに溶解し、これにp-トルエンスルフィン酸ナトリウム34.9g (0.20モル)を30~40℃で添加した。次いで60~70℃で18時間攪拌反応させた後、反応液を氷水2000ml中に注入し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン41.6gを白色結晶として得た。mp. 119~122℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.12 (9H, s, C<sub>H</sub><sub>3</sub> × 3)、2.45 (3H, s, C<sub>H</sub><sub>3</sub>)、4.31 (2H, s, C<sub>H</sub><sub>2</sub>)、7.36 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.82 (2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR (KBr) ν cm<sup>-1</sup> : 1715 (C=O), 1320, 1290。

【0113】(2)上記(1)で得た1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン20g (0.08モル)を用いて参考例7の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗固形物24gをエタノールから再結晶して1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン12.6gを微黄色短針状晶として得た。mp. 120.5~121.5℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.17 (9H, s, C<sub>H</sub><sub>3</sub> × 3)、2.44 (3H, s, C<sub>H</sub><sub>3</sub>)、7.34 (2H, d, J=8Hz, 芳香環



3-H, 5-H)、7.93 (2H, d, J=8Hz, 芳香環2-H, 6-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 2140 (CN<sub>2</sub>), 1660, 1305。

【0114】参考例13. 1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタンの合成

(1) 2-プロパンチオール12.2g (0.16モル)中に水酸化カリウム11.5g (0.174モル)のエタノール(100ml)溶液を15℃以下で滴下し、同温度で24時間攪拌した。次いでクロルアセトン23.1g (0.25モル)を10~15℃で添加した後、20℃で4時間攪拌反応させた。更に、タングステン酸ナトリウム0.8gを添加した後、30%過酸化水素水36gを(0.32モル)を45~55℃で滴下し室温で14時間攪拌反応させた。反応液を塩化メチレン抽出(200ml×1)し、有機層を分取し、水洗した後、無水酢酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤留去して粗1-(1-メチルエチルスルホニル)アセトン18.9gを黄褐色油状物として得た。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.40 (6H, d, J=7Hz) C H<sub>3</sub>×2)、2.40 (3H, s, C H<sub>3</sub>)、3.30 (1H, m, C H)、4.00 (2H, s, C H<sub>2</sub>)

IR (Neat)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1310, 1110。

【0115】(2)上記(1)で得た粗1-(1-メチルエチルスルホニル)アセトン8.65g (53ミリモル)及びトリエチルアミン6.14g (61ミリモル)をエタノール40mlに溶解し、参考例7の(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド11.4g (58ミリモル)を0~5℃で滴下し、10~20℃で5時間攪拌反応させた。室温で一夜放置後、反応液を減圧濃縮し、残渣に塩化メチレン200mlを注入し、有機層を5%水酸化カリウム水溶液(200ml)で1回、水(200ml)で3回洗浄した後、溶剤留去して得た残渣12.4gをカラムクロマトグラフィ〔充填剤:ワコーゲルC-200〕(和光純薬工業(株)商品名)、溶離液:n-ヘキサン/塩化メチレン=4/1→1/1〕により分離した後、n-ヘキサン-エタノール混液から再結晶して1-アセチル-1-

(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン2.6gを微黄色短針状晶として得た。mp. 53.0~55.0℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.44 (6H, d, J=7Hz) C H<sub>3</sub>×2)、2.39 (3H, m, C H<sub>3</sub>)、3.51 (1H, m, C H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 2140 (CN<sub>2</sub>), 1330 (SO<sub>2</sub>), 1140。

【0116】参考例14. p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジルの合成

(1) 2,6-ジニトロベンズアルデヒド19.6g (0.1モル)をメタノール 200ml中に懸濁させ、15~25℃で水素化ホウ素ナトリウム 5.8gを徐々に添加した後、室温で1時間攪拌反応させた。反応後、溶剤留去し、残渣に水 100ml及びクロロホルム 100mlを加え、1時間攪拌反応させた後、静置、分液し、クロロホルム層を水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶剤を留去して、2,6-ジニトロベンジルアルコール15.0gを黄色結晶として得た。mp. 92.5~93.5℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 2.77 (1H, t, J=7Hz, O H)、4.97 (2H, d, J=7Hz, C H<sub>2</sub>)、7.66 (1H, t, J=8Hz, 芳香環 4-H)、8.08 (2H, t, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。

【0117】(2)上記(1)で得た2,6-ジニトロベンジルアルコール14.9g (0.075モル)とp-トルエンスルホニルクロライド15.7g (0.083モル)をアセトン 150mlに溶解し、これにジシクロヘキシルアミン15gのアセトン(25ml)溶液を0~10℃で滴下し、次いで室温下4時間攪拌反応させた。反応後、析出物を濾別し、濾液を濃縮して得た、残渣(29g)を四塩化炭素から再結晶してp-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル19.8gを微黄色鱗片状晶として得た。mp. 98~99℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 2.45 (3H, s, C H<sub>3</sub>)、5.57 (2H, s, C H<sub>2</sub>)、7.34 (2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 3-H, 5-H)、7.68 (1H, t, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 4-H)、7.72 (2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 2-H, 6-H)、7.72 (2H, d, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 3-H, 5-H)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1680, 1303, 1290。

【0118】参考例15. 2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸 シクロヘキシルの合成

(1) ブロム酢酸 シクロヘキシル15.6g (70.5ミリモル)をDMSO(120ml)に溶解し、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム・2水和物15g (75ミリモル)を20~40℃で少量ずつ添加し、60℃で6時間攪拌反応させた。冷却後、反応液を氷水1500ml中に注入し、析出晶を濾取、水洗、乾燥してベンゼンスルホニル酢酸 シクロヘキシル1.53gを白色結晶として得た。mp. 35~38℃

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.11~1.82 (10H, m, シクロヘキサン環 C H<sub>2</sub>)、4.11 (2H, s, C H<sub>2</sub>)、4.64~4.82 (1H, m, C H)、7.50~7.98 (5H, m, 芳香環)。

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 1735 (C=O), 1325 (SO<sub>2</sub>), 1295。

【0119】(2)上記(1)で得たベンゼンスルホニル酢酸 シクロヘキシル10g (35ミリモル)を塩化メチレン100mlに溶解し、トリエチルアミン4.2g (41ミリモル)を添加した後30分間攪拌反応させた。次いで参考例7の(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド8.3g (39ミリモル)を0~5℃で滴下し、同温度で4時間攪拌反応させた。反応液を濃縮し、残渣にエチルエーテル250mlを注入、溶解し、有機層を5%水酸化カリウム水溶液(200ml)で1回、飽和食塩水(100ml)で1回洗浄後、無水酢酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤を留去して得た残渣11gをカラムクロマトグラフィ〔充填剤:ワコーゲルC-200、溶離液:n-ヘキサン/塩化メチレン=6/1→4/1→2/1→1/1〕により分離して2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸 シクロヘキシル5.6gを微黄色結晶として得た。mp. 42.0~45.0℃。

<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>): 1.11~1.82 (10H, m, シクロヘキサン環 C H<sub>2</sub>)、4.02~4.90 (1H, m, シクロヘキサ

ン環C<sub>H</sub>)、7.47~8.07 (5H, m, 芳香環)。

I R (Neat)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 2160 (CN<sub>2</sub>), 1730 (C=O), 1365 (SO<sub>2</sub>), 1310。

ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] 3.0 g  
ジエチレングリコールジメチルエーテル 7.0 g

上記の組成物を基板 (石英ウェハー) 上に回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでプレバーク後、1  $\mu\text{m}$  の膜厚の重合体膜を得た。次いで各重合体膜のUV測定を行った。そのUVスペクトルを図1に示す。図中、Iは製造例1で得た重合体を用いて得られた重合体膜の紫外線分光曲線を示し、IIは製造例4で得た重合体を用いて得られた重合体膜の紫外線分光曲線を示す。図1の結果※

ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン]

(製造例1の重合体)

6.0 g

2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン

(参考例4の酸発生剤)

0.3 g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

13.7 g

図2を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体基板等1上に上記レジスト材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでプレバーク後、1.0  $\mu\text{m}$  の膜厚のレジスト材料膜を得た (図2 a)。次に248.4 nmのKrFエキシマレーザ光3をマスク4を介して選択的に露光した (図2 b)。そして100℃、90秒間ホットプレートでポストバーク後、アルカリ現像液 (2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液) で60秒間現像することにより、レジスト材料2の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン2 aを得た (図2 c)。得られたポジ型パターンは0.25  $\mu\text{m}$

\* 【0120】実施例1. 製造例1及び製造例4で得たポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] を各々下記の組成に調液した。

※から、製造例1で得られた重合体は、製造例4で得た重合体に比して、特にKrFエキシマレーザ光波長である240~250 nm付近の光透過性が優れている (高透明性である) ことが判る。

【0121】実施例2. 下記の組成から成るフォトリジスト材料を調製し、後述する如くしてパターン形成を行った。

ラインアンドスペースの解像性能を有しており、この時の露光量は約 5mJ/cm<sup>2</sup>であった。又、本レジスト材料を用いて露光から加熱処理 (ポストバーク)迄の時間経過に対するパターン変化を測定したが8時間経過しても0.25  $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースが全く問題なく解像された。

【0122】実施例3~30

下記表1~4の各組成から成るフォトリジスト材料を夫々調製した。

【0123】

【表1】

表 1

実施例 3	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例3の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 4	ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例7の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 5	ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例6の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 6	ポリ [p- (1-n-ブトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例8の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 7	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例3の重合体) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (参考例7の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.4 g 13.6 g
実施例 8	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例3の重合体) p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル (参考例14の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 9	ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例7の重合体) ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン (参考例9の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル n	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 10	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例3の重合体) 2-メチル-2- (p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン (参考例5の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.5 g 13.5 g

表 2

実施例 11	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例5の重合体) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (参考例7の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 12	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン-フマロニトリル] (製造例9の重合体) 2,4-ジメチル-2- (p-トルエンスルホニル) ベンタリ-3-オン (参考例6の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 13	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例4の重合体) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (参考例7の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 14	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例1の重合体) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (参考例7の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.4 g 13.6 g
実施例 15	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例4の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 16	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例1の重合体) 2-メチル-2- (p-トルエンスルホニル) プロピオフェノン (参考例5の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 17	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例5の重合体) ビス (1,1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン (参考例9の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテルn	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 18	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン- メタクリル酸 tert-ブチル] (製造例10の重合体) メチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタン (参考例8の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g

表 3

実施例 19	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン- メタクリル酸 tert-ブチル] (製造例10の重合体) 1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン (参考例10の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 20	ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例6の重合体) 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン (参考例11の酸発生剤) 乳酸エチル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 21	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例2の重合体) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (参考例7の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.4 g 13.6 g
実施例 22	ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例7の重合体) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (参考例7の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 23	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例3の重合体) 1-ジアゾ-1- (p-トルエンスルホニル) -3,3-ジメチル-2-ブタノン (参考例12の酸発生剤) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 24	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例5の重合体) 1-ジアゾ-1- (1,1-ジメチルエチルスルホニル) -3,3-ジメチル-2-ブタノン (参考例12の酸発生剤) 3-メトキシプロピオン酸メチル	6.0 g 0.4 g 13.6 g
実施例 25	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例3の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) - (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) 乳酸エチル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
実施例 26	ポリ [p- (1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例7の重合体) 1-アセチル-1- (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン (参考例13の酸発生剤) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5.5 g 0.2 g 14.3 g

【0126】

【表4】

表 4

実施例 27	ポリ [p- (1-n-ブトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例8の重合体)	6.0 g
	ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (参考例7の酸発生剤)	0.3 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	13.7 g
実施例 28	ポリ [p- (1-メトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例6の重合体)	5.8 g
	2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸 シクロヘキシル (参考例15の酸発生剤)	0.2 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	14.0 g
実施例 29	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン- メタクリル酸 tert-ブチル] (製造例10の重合体)	6.0 g
	p-トルエンスルホン酸 2,6-ジニトロベンジル (参考例14の酸発生剤)	0.1 g
	乳酸エチル	13.9 g
実施例 30	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン- フマロニトリル] (製造例9の重合体)	6.0 g
	1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン (参考例13の酸発生剤)	0.3 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	13.7 g

【0127】上で調製した各レジスト材料を用いて夫  
々、実施例2と同様にしてパターン形成を行った。結果  
を表5に示す。

【0128】  
【表5】

表 5

実施例	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光から加熱処理迄の時間と解像性能		
		即 時	30分	8時間
3	15	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
4	20	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
5	8	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S
6	15	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
7	15	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
8	8	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
9	16	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S
10	8	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
11	18	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S
12	16	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
13	15	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
14	15	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S
15	15	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
16	12	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S
17	18	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S
18	10	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
19	20	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
20	12	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S
21	16	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
22	12	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S
23	15	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
24	12	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S	0.22 $\mu$ m L/S
25	10	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S
26	15	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S
27	18	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S
28	18	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S	0.25 $\mu$ m L/S
29	8	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S
30	18	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S	0.30 $\mu$ m L/S

【0129】表5から明らかな如く実施例3～30の何れの実施例に於いても実施例2と同様、ポジ型パターンを形成し、実施例2と同様に露光から加熱処理（ポストベーク）迄に8時間経過しても0.22～0.3  $\mu$ mラインアンドスペースが全く問題なく解像された。

【0130】比較例1～9

比較の為、表6の各組成から成るフォトリソ材料を夫々調製し、夫々実施例2と同様にしてパターン形成を

行った。結果を表7に示す。又、比較例1の露光後30分経過して加熱処理（ポストベーク）、現像した場合のパターン結果（膜張り現象：T-shape）を図3に、比較例2及び3の露光後30分経過して加熱処理、現像した場合と比較例4～6及び比較例9の露光後15分経過して加熱処理、現像した場合のパターン結果（パターン形成不可）を図4に夫々示す。

【0131】尚、比較例7及び8については、露光後、

加熱処理次いで現像したところ、露光部は勿論、未露光

部も溶解し、パターンは全く形成できなかった。

\*【0132】

\*【表6】

表 6

比較例 1	ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン) (参考例1の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 2	ポリ (p-tert-ブトキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン) (参考例2の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 3	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン) (参考例3の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 4	ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン) (参考例4の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 5	ポリ (p-tert-ブトキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン) (参考例2の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 6	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン-p-ヒドロキシシスチレン) (参考例3の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 7	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシシスチレン] (製造例1の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 8	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシシスチレン] (製造例1の重合体) トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例 9	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシシスチレン] (製造例1の重合体) トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン トリエタノールアミン ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 1.1 g 0.1 g 12.8 g



表 7

比較例	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光から加熱処理迄の時間と解像性能			
		即 時	15分	30分	1時間
1	30	0.35 $\mu$ m L/S	0.35 $\mu$ m L/S	膜張り	パターン形成不可
2	30	0.35 $\mu$ m L/S	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----
3	35	0.35 $\mu$ m L/S	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----
4	3	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----
5	3	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----
6	3	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----
7	3	パターン形成不可	-----	-----	-----
8	3	パターン形成不可	-----	-----	-----
9	6	0.40 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----

【0134】表7、図3及び図4から明らかな如くこれ等比較例に於いては、本発明の材料を用いたレジスト材料に比較して何れも解像性能が劣る。又、比較例1～6で明らかな如く露光から加熱処理（ポストベーク）迄、15分～30分以上要すると膜張り現象（T-shape）が起こったり、パターン形成が不可能となる。又、本発明に係る重合体と、酸発生剤として既存のヨードニウム塩やスルホニウム塩を組み合わせてレジスト材料とした場合は、比較例7及び8の結果から明らかな様に露光後現像すると全て溶解し、ポジ型パターンは形成されなかった。更に、本発明に係る重合体と、酸発生剤として既存のトリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン/水素供与剤を組み合わせてレジスト材料とした場合には、比較例9の結果より明らかな様に露光から加熱処理迄、15～30分要するとパターン形成不可能となる。

#### 【0135】

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明のレジスト材料を300 nm以下の光源、例えば遠紫外光（Deep UV）、例えばKrFエキシマレーザ光（248.4 nm）等の露光用レジスト材料として用いた場合には、極めて高い解像性能を有し、且つ露光から加熱処理（ポストベーク）迄の時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能な、実用的なクォーターミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成

にとって大きな価値を有するものである。尚、本発明のレジスト材料は遠紫外光、KrFエキシマレーザ光を利用したパターン形成に特に効果を発揮するが、i線光、電子線、X線等を利用したパターン形成に於いても十分使用が可能である。

#### 【0136】

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例2で得られた各重合体膜の紫外線分光曲線図を示す。

【図2】図2は、本発明のレジスト材料を用いたポジ型パターン形成方法の工程断面図である。

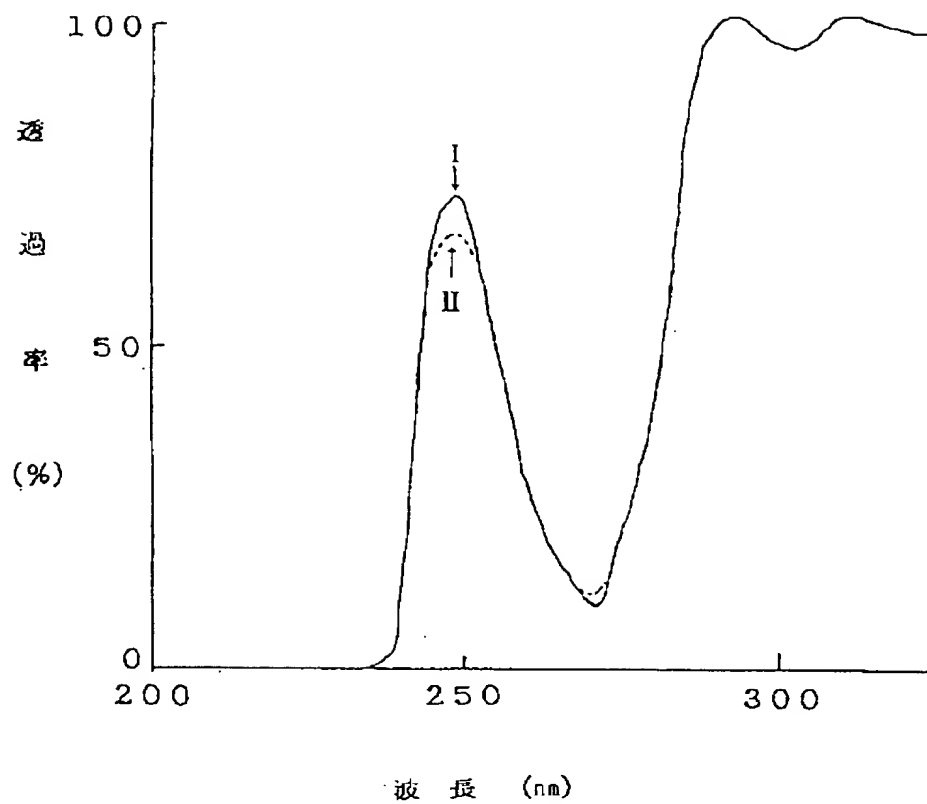
【図3】図3は、比較例1のレジスト材料を用いてポジ型パターン形成した場合に観察された膜張り現象（T-shape）の断面図である。

【図4】図4は、比較例2～6及び比較例9のレジスト材料を用いてポジ型パターン形成を試みた場合に観察されたパターン形成不可の断面図である。

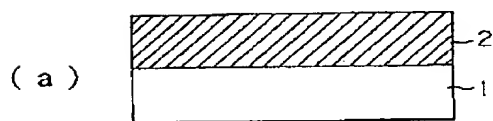
##### 【符号の説明】

I……製造例1で得た重合体を用いて得られた重合体膜の紫外線分光曲線、 II……製造例4で得た重合体を用いて得られた重合体膜の紫外線分光曲線、 1……基板、 2……本発明化合物を含有するレジスト材料膜、 3……KrFエキシマレーザ光、 4……マスク、 2a……樹脂パターン。

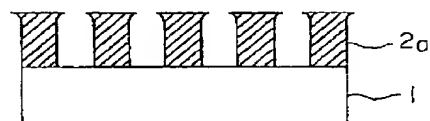
【図1】



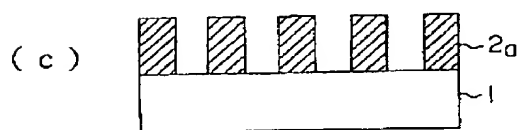
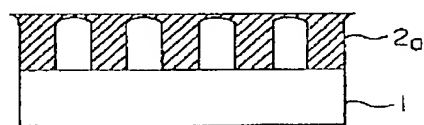
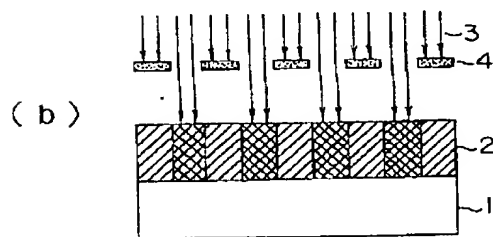
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年7月13日

## 【手続補正1】

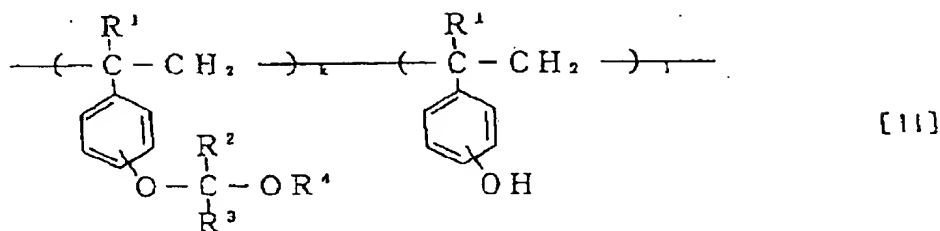
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項2】 一般式〔I〕で示される重合体が下記一般式〔II〕



〔式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表し（但し、 $R^2$ 及び $R^3$ が共に水素原子の場合は除く。）、又、 $R^2$ と $R^3$ とで炭素数2～5のメチレン鎖を形成していても良く、 $R^4$ は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状の

アルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分枝状又は環状のハロアルキル基、又はアラルキル基を表し、 $k$ と $l$ は夫々独立して自然数を表す（但し、 $0, 1 \leq k/(k+1) \leq 0.9$ である。〕。〕で示される重合体である、請求項1に記載のレジスト材料。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年8月7日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0086】製造例8. ポリ〔p-(1-n-ブトキシエトキシ)スチレン-p-ヒドロキシスチレン〕の合成  
 上記製造例3の(2)と同様にして得たポリ(p-ヒドロキシスチレン)4.8g及びn-ブチルビニルエーテル3.0gを1,4-ジオキサンとピリジンの混合液50mlに溶解し、これに触媒量の硫酸を添加し、室温で16時間攪拌反応させた。反応後、反応液を製造例2の(3)と同様にして処理し、ポリ〔p-(1-n-ブトキシエトキシ)スチレン-p-ヒドロキシスチレン〕4.2gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-(1-n-ブトキシエトキシ)スチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は $^1\text{H}$ NMR測定より4:6であった。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0135】

【発明の効果】以上述べた事から明らかな如く、本発明のレジスト材料を300nm以下の光源、例えば遠紫外光(Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光(248.4nm)等の露光用レジスト材料として用いた場合には、極めて高い解像性能を有し、且つ露光から加熱処理(ポストバーク)迄の時間経過に対して安定したパターン寸法の維持が可能な、実用的なクォーターミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。尚、本発明のレジスト材料は遠紫外光、KrFエキシマレーザ光を利用したパターン形成に特に効果を発揮するが、i線光、電子線、X線等を利用したパターン形成に於いても十分使用が可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 21/027

(72)発明者 根岸 孝明  
埼玉県川越市大字の場1633 和光純薬工業  
株式会社東京研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成7年（1995）12月8日

【公開番号】特開平5—249682

【公開日】平成5年（1993）9月28日

【年通号数】公開特許公報5—2497

【出願番号】特願平4—173830

【国際特許分類第6版】

G03F 7/039 501 7124-2H

7/004 503 7124-2H

7/028 9019-2H

7/26 7124-2H

H01L 21/027

【F I】

H01L 21/30 502 R 7352-4M

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】例えば、KrFエキシマレーザ光や遠紫外光を光源とするレジスト材料として248.4nm付近の光に対する透過性が高い樹脂と分子内にジアゾジエチル基を有する感光性化合物より成る溶解阻害型のレジスト材料が開発されている（例えば、特開平1—80944号公報；特開平1—154048号公報；特開平1—155338号公報；特開平1—155339号公報；特開平1—188852号公報；Y. Taniら、SPIE's 1989 Sympo., 1086—03等）。しかし、これ等の溶解阻害型レジスト材料は共通して感度が低く、高感度レジスト材料が要求される遠紫外光、KrFエキシマレーザ光用途には使用出来ない。又、近年、露光エネルギー量を低減させる方法（高感度化）として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案され〔H. Itoら、Polymer Eng. Sci., 23巻, 1012頁（1983年）〕、これに関して種々の報告がなされている（例えば、H. Itoら、米国特許 第4491628号（1985）；J. V. Crivello、米国特許 第4603101号（1986）；W. R. Brunsvoortら、SPIE's 1989 Sympo., 1086—40；T. Neenanら、SPIE's 1989 Sympo., 1086—01；特開昭62—115440号公報、特公平2—27660号公報等）。しかしながら、これ等既存の化学増幅型レジスト材料は、使用される樹脂が、例えば、ポリ（4-tert

ブトキシカルボニルオキシスチレン）、ポリ（4-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン）、ポリ（4-tert-ブトキシスチレン）、ポリ（4-tert-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン）、ポリ（p-エテニルフェノキシ酢酸 tert-ブチル等のフェノールエーテル系樹脂の場合にはいずれも耐熱性に乏しく、又、基板との密着性が不良の為現像時に膜はがれし易く、良好なパターン形状が得られないという欠点を有しており、又、カルボン酸エステル系の樹脂、例えば、ポリ（tert-ブチル-4-ビニルベンゾエイト）等の場合には芳香環に起因して248.4nm付近の光透過性が不十分であったり、ポリ（tert-ブチルメタクリレート）等の場合には樹脂の耐熱性及びドライエッチ耐性が乏しい等の問題点を夫々有している。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】尚、上記各重合体又は共重合体に於て、水酸基の保護基として使用されている、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基等は共通して強い酸の存在下でも完全には脱離されない為、これ等の保護基で水酸基を保護されたモノマー成分を有する重合体又は共重合体を樹脂成分として用いた既存のレジスト材料は何れも露光部と未露光部間のアルカリ現像液に対する溶解速度差が小さく、その結果、解像性能が不十分である等の問題を共通して抱えている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正内容】

【0119】(2) 上記(1)で得たベンゼンスルホン酢酸シクロヘキシル10g(35ミリモル)を塩化メチレン100mlに溶解し、トリエチルアミン4.2g(41ミリモル)を添加した後30分間攪拌反応させた。次いで参考例7の(1)で得たp-トルエンスルホンアジド8.3g(39ミリモル)を0~5℃で滴下し、同温度で4時間攪拌反応させた。反応液を濃縮し、残渣にエチルエーテル250mlを注入、溶解し、有機層を5%水酸化カリウム水溶液(200ml)で1回、飽和食塩水(100ml)で1回洗浄後、無水酢酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶剤を留去して得た残渣11gをカラムクロマトグラフィ〔充填剤：ワコーゲルC-200、溶離液：n-ヘキサン/塩化メチレン=6/1→4/1→2/1→1/1〕により分離して2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホン酢酸シクロヘキシル5.6gを微黄色結晶として得た。mp. 42.0~45.0℃。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.11~1.82 (10H, m, シクロヘキサン環CH<sub>2</sub>)、4.02~4.90 (1H, m, シクロヘキサン環CH)、7.47~8.07 (5H, m, 芳香環)。

IR (Neat)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 2160 (CN<sub>2</sub>), 1730 (C=O), 1365 (SO<sub>2</sub>), 1310。

参考例16. ポリ(p-エテニルフェノキシ酢酸1-メチルシクロヘキシル/p-ヒドロキシスチレン)の合成  
(1) 1-メチルシクロヘキサン-1-オール70.8g(0.62モル)とピリジン8.5gを塩化メチレン300mlに溶解し、攪拌下、クロルアセチルクロライド70g(0.62モル)を20~30℃で滴下し、次いで同温度で2時間攪拌反応させた。反応後、析出物を濾去し、溶媒留去して得られた残渣116gをカラムクロマトグラフィ精製〔充填剤：ワコーゲルC-200、溶離液：n-ヘキサン/酢酸エチル=10/1(V/V)〕してモノクロル酢酸1-メチルシクロヘキシル53.2gを微黄色油状物として得た。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$  ppm (CDCl<sub>3</sub>) : 1.27~2.18 (13H, s, CH<sub>3</sub>及びシクロヘキサン環CH), 4.00 (2H, s, CH<sub>2</sub>)。

IR (Neat)  $\nu$  cm<sup>-1</sup> : 1760 (C=O)。

(2) 製造例3の(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン)4.0gと上記(1)で得たモノクロル酢酸1-メチルシクロヘキシル3.2gをアセトン35mlに溶解させ、これに炭酸カリウム2.4g及びヨウ化カリ

ウム0.33gを添加して攪拌下、6時間還流反応を行った。冷却後、析出物を濾去し、濾液を水600ml中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、乾燥してポリ(p-エテニルフェノキシ酢酸1-メチルシクロヘキシル/p-ヒドロキシスチレン)4.9gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-エテニルフェノキシ酢酸1-メチルシクロヘキシル単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は $^1\text{H NMR}$ 測定より約1:1であった。又、重量平均分子量は約10,000(GPC法：ポリスチレン標準)であった。

参考例17. ポリ(p-エテニルフェノキシ酢酸tert-ブチル/p-ヒドロキシスチレン)の合成

製造例3の(2)で得たポリ(p-ヒドロキシスチレン)4.0gとモノクロル酢酸tert-ブチル(市販品)2.6gとを用いて参考例16の(2)と同様に反応及び後処理を行い、ポリ(p-エテニルフェノキシ酢酸tert-ブチル/p-ヒドロキシスチレン)5.0gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-エテニルフェノキシ酢酸tert-ブチル単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比は $^1\text{H NMR}$ 測定より約1:1であった。又、重量平均分子量は約10,000(GPC法：ポリスチレン標準)であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正内容】

【0130】比較例1~11

比較の為、表6の各組成から成るフォトレジスト材料を夫々調製し、夫々実施例2と同様にしてパターン形成を行った。結果を表7に示す。又、比較例1の露光後30分経過して加熱処理(ポストバーク)、現像した場合のパターン結果(膜張り現象：T-shape)を図3に、比較例2及び3の露光後30分経過して加熱処理、現像した場合と比較例4~6及び比較例9の露光後15分経過して加熱処理、現像した場合のパターン結果(パターン形成不可)を図4に夫々示す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0132

【補正方法】変更

【補正内容】

【0132】

【表6】

表5

比較例1	ポリ (p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) (参考例1の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例2	ポリ (p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) (参考例2の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例3	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) (参考例3の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン (参考例4の酸発生剤) ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例4	ポリ (p-ナトラヒドロピラニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) (参考例4の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロボスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例5	ポリ (p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) (参考例2の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロボスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例6	ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン) (参考例3の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロボスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例7	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例1の重合体) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロボスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例8	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例1の重合体) トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロボスフェート ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例9	ポリ [p- (1-エトキシエトキシ) スチレン-p-ヒドロキシスチレン] (製造例1の重合体) トリス (トリクロロメチル) -s- トリアジン トリエタノールアミン ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 1.1 g 0.1 g 12.8 g
比較例10	ポリ (p-エチルフェノキシ酢酸 1-メチルシクロヘキシル-p-ヒドロキシスチレン) (参考例16の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g
比較例11	ポリ (p-エチルフェノキシ酢酸 tert-ブチル-p-ヒドロキシスチレン) (参考例17の重合体) 2- (シクロヘキシルカルボニル) -2- (p-トルエンスルホニル) プロパン ジエチレングリコールジメチルエーテル	6.0 g 0.3 g 13.7 g

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正内容】

【0133】

【表7】

表7

比較例	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光から加熱処理迄の時間と解像性能				
		即 時	15分	30分	1時間	8時間
1	30	0.35 $\mu$ m L/S	0.35 $\mu$ m L/S	膜張り	パターン形成不可	-----
2	30	0.35 $\mu$ m L/S	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----
3	35	0.35 $\mu$ m L/S	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----
4	3	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----	-----
5	3	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----	-----
6	3	0.35 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----	-----
7	3	パターン形成不可	-----	-----	-----	-----
8	3	パターン形成不可	-----	-----	-----	-----
9	6	0.40 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----	-----
10	35	0.40 $\mu$ m L/S	0.40 $\mu$ m L/S	0.40 $\mu$ m L/S	0.40 $\mu$ m L/S	パターン形成不可
11	38	0.40 $\mu$ m L/S	0.40 $\mu$ m L/S	パターン形成不可	-----	-----

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正内容】

【0134】表7、図3及び図4から明らかな如くこれ等比較例に於いては、本発明の材料を用いたレジスト材料に比較して何れも解像性能が劣る。又、比較例1～6、10及び11で明らかな如く露光から加熱処理（ポストバーク）迄、殆どの場合、15～30分以上（一部8時間以上）要すると膜張り現象（T-shape）が

起こったり、パターン形成が不可能となる。又、本発明に係る重合体と、酸発生剤として既存のヨードニウム塩やスルホニウム塩を組み合わせるレジスト材料とした場合は、比較例7及び8の結果から明らかな様に露光後現像すると全て溶解し、ポジ型パターンは形成されなかった。更に、本発明に係る重合体と、酸発生剤として既存のトリス（トリクロロメチル）－s－トリアジン／水素供与剤を組み合わせるレジスト材料とした場合には、比較例9の結果より明らかな様に露光から加熱処理迄、15～30分要するとパターン形成不可能となる。